

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation<sup>5</sup>:  
C11D 3/386

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/23005

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum:

13. Oktober 1994 (13.10.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00934

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1994 (23.03.94)

(30) Prioritätsdaten:  
P 43 10 506.8 31. März 1993 (31.03.93) DE

(71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: PAATZ, Kathleen; Am Broichgraben 8, D-40589  
Düsseldorf (DE). RÄHSE, Wilfried; Bahlenstrasse 168, D-  
40589 Düsseldorf (DE). PICHLER, Werner; Rofanweg 10,  
A-6250 Dundl (AT). STURM, Udo; Im Sandfeld 7, D-  
41334 Nettetal (DE). UPADEK, Horst; Im Sandforst 26,  
D-40883 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.  
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.

(54) Title: ENZYME COMPOSITION FOR WASHING AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: ENZYMZUBEREITUNG FÜR WASCH- UND REINIGUNGSMITTEL

(57) Abstract

In order to improve the solubility, to increase the storage stability and to reduce enzyme activity losses during production of enzyme granulates suitable to be incorporated into washing or cleaning agents and containing an enzyme and an organic and/or inorganic carrier, a granulation-auxiliary system is used which consists of alkali-carboxymethylcellulose with substitution degrees from 0.5 to 1 and of polyethylene glycol and/or alkyl- or alkenylpolyethoxylate. When more than 2 % by weight alkali-carboxymethylcellulose are contained in the granulates, they contain at least 0.5 % by weight polyethylene glycol with less than 1000 mean molar mass and/or alkyl- or alkenylpolyethoxylate with at least 20 ethoxy groups. The new enzyme granulates have such a high speed of decomposition that when they are used in washing agents the wash bath contains enough enzyme to remove enzymatically removable soil already in the initial phase of machine washing.

(57) Zusammenfassung

Bei für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulaten, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial, sollte die Löslichkeit verbessert, die Lagerbeständigkeit erhöht und die Enzymaktivitätsverluste bei der Herstellung vermindert werden. Dies gelang im wesentlichen durch den Einsatz eines Granulierhilfsmittelsystems aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat, wobei mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Die neuen Enzymgranulat weisen eine so hohe Zerfalls geschwindigkeit auf, daß bei deren Einsatz in Waschmitteln schon in der Anfangsphase der maschinellen Wäsche genügend Enzym in der Waschflotte vorhanden ist, um enzymatisch entfernbare Anschmutzungen zu beseitigen.

#### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Enzymzubereitung für Wasch- und Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft ein Enzymgranulat, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung des Granulats in festen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Enzyme, insbesondere Proteasen, finden ausgedehnte Verwendung in Wasch-, Waschhilfs- und Reinigungsmitteln. Üblicherweise kommen die Enzyme dabei nicht als Konzentrate, sondern in Mischungen mit einem Verdünnungs- und Trägermaterial zum Einsatz. Mischt man solche Enzymzubereitungen üblichen Waschmitteln bei, so kann beim Lagern ein erheblicher Abbau der Enzymaktivität eintreten, insbesondere wenn bleichaktive Verbindungen zugegen sind. Das Aufbringen der Enzyme auf Trägersalze unter gleichzeitiger Granulation gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 190 beziehungsweise durch Aufkleben mit nichtionischen Tensiden gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 16 17 118 oder wäßrigen Lösungen von Celluloseethern gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DT 17 67 568 führt nicht zu einer nennenswerten Verbesserung der Lagerstabilität, da sich die empfindlichen Enzyme in solchen Aufmischungen in der Regel auf der Oberfläche der Trägersubstanz befinden. Zwar kann die Lagerstabilität der Enzyme wesentlich erhöht werden, wenn man die Enzyme mit dem Trägermaterial umhüllt beziehungsweise in dieses einbettet und anschließend durch Extrudieren, Pressen und Marumerisieren in die gewünschte Partikelform überführt, wie zum Beispiel in der deutschen Patentschrift DE 16 17 232, der deutschen Offenlegungsschrift DT 20 32 768, und den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Derartige Enzymzubereitungen besitzen jedoch nur mangelhafte Löslichkeitseigenschaften. Die ungelösten Partikel können sich im Waschgut verfangen und dieses verunreinigen bzw. sie werden ungenutzt in das Abwasser überführt. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DT 18 03 099 bekannte Einbettungsmittel, die aus einem Gemisch fester Säuren beziehungsweise saurer Salze und Carbonaten beziehungsweise Bicarbonaten bestehen und bei Wasserzusatz zerfallen, verbessern

...

- 2 -

zwar das Lösungsvermögen, sind aber ihrerseits sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und erfordern daher zusätzliche Schutzmaßnahmen.

Ein weiterer Nachteil der vorgenannten Zubereitung ist darin zu sehen, daß die Enzyme nur in Form trockener Pulver verarbeitet werden können. Die üblicherweise bei der Enzymherstellung anfallenden Fermentationsbrühen lassen sich in dieser Form nicht einsetzen, sondern müssen zuvor entwässert werden. An diese Voraussetzung sind auch solche Verfahren gebunden, bei denen ausschließlich leicht lösliche Trägermaterialien, wie Zucker, Stärke und Celluloseether als Bindemittel zur Herstellung von Enzymzubereitungen eingesetzt werden.

Aus der europäischen Patentschrift EP 168 526 sind Enzymgranulate bekannt, die in Wasser quellfähige Stärke, Zeolith und wasserlösliches Granulierhilfsmittel enthalten. In diesem Dokument wird ein Herstellungsverfahren für derartige Formulierungen vorgeschlagen, das im wesentlichen darin besteht, eine von unlöslichen Bestandteilen befreite Fermenterlösung aufzukonzentrieren, mit den genannten Zuschlagstoffen zu versetzen und das entstandene Gemisch zu granulieren. Das Verfahren mit dem dort vorgeschlagenen Zuschlagstoffgemisch wird vorteilhaft mit Fermentationslösungen durchgeführt, die auf einen relativ hohen Trockensubstanzgehalt, beispielsweise 55 Gew.-%, aufkonzentriert worden sind. Außerdem weisen die derart hergestellten Granulate eine so hohe Lösungs- beziehungsweise Zerfallsgeschwindigkeit unter Waschbedingungen auf, daß die Granulate teilweise schon bei der Lagerung relativ rasch zerfallen und die Enzyme desaktiviert werden.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 sind Enzymgranulate zum Einsatz in körnigen Wasch- und Reinigungsmitteln bekannt, die 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Enzym, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% quellfähige Stärke, 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% wasserlösliches organisches Polymer als Granulierhilfsmittel, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% Getreidemehl und 3 Gew.-% bis 12 Gew.-% Wasser enthalten. Durch derartige Zuschlagstoffe wird die Enzymverarbeitung ohne größere Aktivitätsverluste möglich und auch die Lagerbeständigkeit der Enzyme in den Granulaten ist zufriedenstellend. Aus diesem Dokument ist auch bekannt, daß Natriumcarboxymethylcellulose die Zerfalls- und Dis-

...

- 3 -

pergiergeschwindigkeit der Granulate in kalten Waschlaugen herabsetzt, während durch einen Zusatz von höhermolekularem Polyethylenglykol diese Wirkung in Richtung auf eine höhere Auflösungsgeschwindigkeit verändert werden kann. Jedoch weisen die dort beschriebenen Enzymgranulate nicht immer eine so hohe Zerfallsgeschwindigkeit auf, daß bei deren Einsatz in Waschmitteln schon in der Anfangsphase der maschinellen Wäsche genügend Enzym in der Waschflotte vorhanden ist, um enzymatisch entfernbare Anschmutzungen zu beseitigen.

Es bestand daher die Aufgabe, durch ein Herstellungsverfahren, das den Einsatz niedrigkonzentrierter Fermentationsbrühen erlaubt, die Pulvereigenschaften, insbesondere die Löslichkeit der bekannten Produkte zu verbessern, die Lagerbeständigkeit sowohl der Enzyme als auch der diese enthaltenden Granulate noch weiter zu erhöhen und die Aktivitätsverluste bei der Enzymverarbeitung weiter zu vermindern. Diese Aufgabe wird durch die nachfolgend geschilderte Erfindung im wesentlichen durch ein spezielles Granulierhilfsmittelsystem gelöst, welches löslichkeitsvermittelnde beziehungsweise staubbindende Komponente und kornverfestigende Komponente in optimierten Verhältnissen enthält.

Die Erfindung betrifft ein für die Einarbeitung in insbesondere teilchenförmige Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist.

Unter dem Substitutionsgrad der Carboxymethylcellulose ist die Zahl der veretherten, eine Carboxymethylgruppe tragenden Sauerstoffatome pro Saccharid-Monomer der Cellulose zu verstehen. Der Substitutionsgrad bei vorzugs-

...

- 4 -

weise eingesetzten Carboxymethylcellulosen liegt im Bereich von 0,8 bis 0,95, da bei deren Einsatz besonders feste Granulatkörper erhalten werden beziehungsweise geringere Mengen erforderlich sind, um eine bestimmte Granulatfestigkeit zu erreichen, als bei Einsatz von Cellulose mit niedrigerem Substitutionsgrad. So können beispielsweise durch die Anwesenheit von Natriumcarboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,85 bis 0,95 schon bei Mengen von 1 Gew.-%, bezogen auf Granulat, im Granulierhilfsmittelsystem, Granulatfestigkeiten erreicht werden, welche derjenigen bei Einsatz der doppelten Menge an Natriumcarboxymethylcellulose mit Substitutionsgrad 0,65 bis 0,75 entsprechen. Außerdem kann durch den Einsatz der genannten höhersubstituierten Carboxymethylcellulose bei der Herstellung der Granulate im Extrusionsschritt ein höherer Durchsatz durch den Extruder erreicht werden.

Das Enzymgranulat enthält in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, berechnet als Trockensubstanz, Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, 70 Gew.-% bis 94 Gew.-% anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel sowie als Rest auf 100 Gew.-% Wasser.

Als Granulierhilfsmittelsystem enthält ein erfindungsgemäßes Enzymgranulat vorzugsweise ein Gemisch enthaltend, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose sowie 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 und/oder eines Polyethoxylats gemäß Formel (I),



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 3 C-C-Doppelbindungen mit 10 bis 22, insbesondere 16 bis 18 C-Atomen und der mittlere Ethoxylierungsgrad n eine Zahl von 20 bis 80, insbesondere 30 bis 45 bedeutet.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Enzymgranulates mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Ex-

...

trudieren eines durch Vermischen einer durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit dem Trägermaterial und dem Granulierhilfsmittel als Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen eingesetzt werden, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose im Granulierhilfsmittelsystem enthalten ist.

Als Enzyme kommen in erster Linie die aus Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilzen, gewonnenen Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen in Frage, wobei von *Bacillus*-Arten erzeugte Proteasen sowie ihre Gemische mit Lipasen bevorzugt sind. Sie werden in bekannter Weise durch Fermentationsprozesse aus geeigneten Mikroorganismen gewonnen, die zum Beispiel in den deutschen Offenlegungsschriften DE 19 40 488, DE 20 44 161, DE 22 01 803 und DE 21 21 397, den US-amerikanischen Patentschriften US 3 632 957 und US 4 264 738 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 006 638 beschrieben sind. Besonders vorteilhaft kann das erfindungsmaße Verfahren zur Formulierung der sehr aktiven Proteasen der sogenannten zweiten und höheren Generationen verwendet werden, zu denen beispielsweise Savinase(R) und aus der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 bekannte Enzyme gehören, deren lagerstabile Einarbeitung in Wasch- und Reinigungsmittel oft Probleme bereitet. Erfnungsgemäß ist es möglich, die bei den Fermentationsprozessen anfallenden Brühen extrazellulärer Enzyme nach Abtrennen der unlöslichen Begleitstoffe durch Mikrofiltration sowie nachfolgende Aufkonzentration durch Ultrafiltration und gegebenenfalls anschließendes Eindampfen im Vakuum unmittelbar in lagerbeständige, weitgehend geruchlose Granulate zu überführen. Die Entstehung unerwünschter Enzymstäube und die bei zusätzlichen Trocknungsprozessen auftretenden Aktivitätsverluste werden vermieden.

...

- 6 -

Enzyme sind in den erfindungsgemäßen Granulaten vorzugsweise in Mengen von 4 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Falls es sich bei dem erfindungsgemäßen Enzymgranulat um eine proteasehaltige Formulierung handelt, beträgt die Proteaseaktivität vorzugsweise 150 000 Proteaseeinheiten (PE, bestimmt nach der in Tenside 7 (1970), 125 beschriebenen Methode) bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat.

Als Trägermaterialien sind im Prinzip alle organischen oder anorganischen pulverförmigen Substanzen brauchbar, welche die zu granulierenden Enzyme nicht oder nur tolerierbar wenig zerstören oder desaktivieren und unter Granulationsbedingungen stabil sind. Zu derartigen Substanzen gehören beispielsweise Stärke, Getreidemehl, Cellulosepulver, Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, Schichtsilikat, zum Beispiel Bentonit oder Smectit, und wasserlösliche anorganische oder organische Salze, zum Beispiel Alkalichlorid, Alkalisulfat, Alkalicarbonat oder Alkaliacetat, wobei Natrium oder Kalium die bevorzugten Alkalimetalle sind. Bevorzugt wird ein Trägermaterialgemisch aus in Wasser quellfähiger Stärke, Getreidemehl und gegebenenfalls Cellulosepulver sowie Alkalicarbonat eingesetzt.

Bei der in Wasser quellfähigen Stärke handelt es sich vorzugsweise um Maisstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke oder Gemische aus diesen, wobei der Einsatz von Maisstärke besonders bevorzugt ist. Quellfähige Stärke ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% enthalten. Dabei beträgt die Summe der Mengen der quellfähigen Stärke und des Mehls vorzugsweise nicht über 80 Gew.-%, insbesondere 32 Gew.-% bis 65 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäß geeigneten Getreidemehl handelt es sich insbesondere um ein aus Weizen, Roggen, Gerste oder Hafer herstellbares Produkt oder um ein Gemisch dieser Mehle, wobei Vollkornmehle bevorzugt sind. Unter einem Vollkornmehl wird im Rahmen der Erfindung ein nicht voll ausgemahlenes Mehl verstanden, das aus ganzen, ungeschälten Körnern hergestellt worden ist oder zumindest überwiegend aus einem derartigen Produkt besteht, wobei der Rest aus voll ausgemahlenem Mehl beziehungsweise Stärke besteht. Vorzugsweise werden handelsübliche Weizenmehl-Qualitäten, wie Type 450 oder Type 550, eingesetzt. Auch die Verwendung von Mehlprodukten der zu

...

- 7 -

vorgenannten quellfähigen Stärken führenden Getreidearten ist möglich, wenn darauf geachtet wird, daß die Mehle aus den ganzen Körnern hergestellt worden sind. Durch die Mehlkomponente des Zuschlagstoffgemisches wird bekanntermaßen eine wesentliche Geruchsreduzierung der Enzymzubereitung erreicht, welche die Geruchsverminderung durch die Einarbeitung gleicher Mengen entsprechender Stärkearten bei weitem übertrifft. Derartiges Getreidemehl ist in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise in Mengen von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere von 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate enthalten vorzugsweise 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% des Granulierhilfsmittelsystems, das Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethyenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält. In diesem Granulierhilfsmittelsystem sind vorzugsweise, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und bis zu 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% Polyethyenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthalten, wobei wichtig ist, daß mindestens 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,8 Gew.-% bis 2 Gew.-% Polyethyenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist. Höher substituierte Carboxymethylcellulose, mit Substitutionsgraden bis zu 3, ist in dem erfindungsgemäßen Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise nicht enthalten. Carboxymethylcellulosen mit Substitutionsgraden unter 0,5 sind in dem erfindungsgemäßen Granulierhilfsmittelsystem vorzugsweise ebenfalls nicht enthalten.

Gegebenenfalls können als zusätzliche Bestandteile des Granulierhilfsmittelsystems auch weitere Cellulose- oder Stärkeether, wie Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose sowie entsprechende Cellulosemischether, Gelatine, Casein, Tragant, Maltodextrose, Saccharose, Invertzucker, Glukosesirup oder andere in Wasser lösliche beziehungsweise gut dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs verwendet werden. Brauchbare synthetische wasserlösliche Polymere sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Copo-

...

- 8 -

lymre der Acrylsäure mit Maleinsäure oder vinylgruppenhaltige Verbindungen, ferner Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Soweit es sich bei den vorgenannten Verbindungen um solche mit freien Carboxylgruppen handelt, liegen sie normalerweise in Form ihrer Alkalosalze, insbesondere ihrer Natriumsalze vor. Derartige zusätzliche Granulierhilfsmittel können in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Höhermolekulare Polyethylenglykole, das heißt solche mit einem mittleren Molekulargewicht über 1000, sind zwar als synthetische wasserlösliche Polymere mit staubbindender Wirkung brauchbar, doch bewirken gerade die höhermolekularen Polyethylenglykole überraschenderweise eine unerwünschte Erhöhung der benötigten Granulatauflösezeit, so daß diese Substanzen in den erfindungsgemäßen Enzymgranulaten vorzugsweise völlig fehlen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Enzymgranulate geht man vorzugsweise von Fermentationsbrühen aus, die durch Mikrofiltration von unlöslichen Begleitstoffen befreit werden. Die Mikrofiltration wird dabei vorzugsweise als Querstrom-Mikrofiltration unter Verwendung poröser Rohre mit Mikroporen größer 0,1 µm, Fließgeschwindigkeiten der Konzentratlösung von mehr als 2 m/s und einem Druckunterschied zur Permeatseite von unter 5 bar durchgeführt, wie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 200 032 beschrieben. Anschließend wird das Mikrofiltrationspermeat vorzugsweise durch Ultrafiltration, gegebenenfalls mit anschließender Vakuum-eindampfung, aufkonzentriert. Die Aufkonzentration kann dabei, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschrieben, so geführt werden, daß man nur zu relativ niedrigen Gehalten an Trockensubstanz von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% gelangt. Falls proteasehaltige Fermentationsbrühen eingesetzt werden, beträgt der Proteasegehalt auf dieser Stufe des Konzentrats vorzugsweise 500 000 PE/g bis 1 500 000 PE/g, insbesondere 600 000 PE/g bis 1 000 000 PE/g. Das Konzentrat wird einem zweckmäßigerweise zuvor hergestellten trockenen, pulverförmigen bis körnigen Gemisch der oben beschriebenen Zuschlagstoffe zudosiert. Der Wassergehalt der Mischung sollte so gewählt werden, daß sie sich bei der Bearbeitung mit Rühr- und Schlagwerkzeugen in

...

körnige, bei Raumtemperatur nicht klebende Partikel überführen und bei Anwendung höherer Drücke plastisch verformen und extrudieren lässt.

Das rieselfähige Vorgemisch wird im Prinzip bekannter Weise anschließend in einem Kneter sowie einem angeschlossenen Extruder zu einer plastischen Masse verarbeitet, wobei als Folge der mechanischen Bearbeitung sich die Masse auf Temperaturen zwischen 40°C und 60°C, insbesondere 45°C bis 55°C erwärmen kann. Das den Extruder verlassende Gut wird durch eine Lochscheibe mit nachfolgendem Abschlagmesser geführt und dadurch zu zylinderförmigen Partikeln definierter Größe zerkleinert. Zweckmäßigerweise beträgt der Durchmesser der Bohrungen in der Lochscheibe 0,7 mm bis 1,6 mm, vorzugsweise 0,8 mm bis 1,2 mm. Die in dieser Form vorliegenden Partikel können anschließend getrocknet und der späteren Verwendung zugeführt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, die den Extruder und Zerhacker verlassenden zylindrischen Partikel anschließend zu sphäronisieren, das heißt sie in geeigneten Vorrichtungen abzurunden und zu entgraten. Ein solches Sphäronisierungsverfahren ist beispielsweise in den deutschen Auslegeschriften DE 21 37 042 und DE 21 37 043 beschrieben. Man verwendet hierzu eine Vorrichtung, die aus einem zylindrischen Behälter mit statio-nären, festen Seitenwänden und einer bodenseitig drehbar gelagerten Reibplatte bestehen. Vorrichtungen dieser Art sind unter der Warenbezeichnung Marumerizer(R) in der Technik verbreitet.

Nach der Sphäronisierung werden die noch feuchten Kugelchen kontinuierlich oder chargenweise, vorzugsweise unter Verwendung einer Wirbelschicht-trockenanlage, bei vorzugsweise 35 °C bis 50 °C und insbesondere bei einer maximalen Produkttemperatur von 45 °C, bis zu einem Restfeuchtegehalt von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% bis 8 Gew.-% getrocknet. Nach oder vorzugsweise während der Trocknung können zusätzlich Stoffe zum Umhüllen und Beschichten der Partikel eingebracht werden. Geeignete Hüllstoffe sind insbesondere die Filmbildner unter den vorgenannten wasserlöslichen organischen Polymeren. Weiterhin lassen sich in diesem Stadium auch Farbstoffe oder Pigmente auf die Partikel aufbringen, um so eine eventuelle Eigenfarbe, die meist vom Enzymkonzentrat herrührt, zu überdecken beziehungsweise zu verändern. Als inertes und physiologisch unbedenkliches Pigment hat sich insbesondere Titandioxid bewährt, das vorzugs-

...

weise in wässriger Dispersion eingebracht wird. Das über die Pigmentdisper-  
sion beziehungsweise über die Polymer-Lösung zugeführte Wasser wird bei  
der gleichzeitig vorgenommenen oder anschließend erneut erforderlichen  
Trocknung wieder entfernt.

Das Enzymgranulat wird vorzugsweise zur Herstellung fester, insbesondere  
teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel verwendet, die durch ein-  
faches Vermischen der Enzymgranulate mit in derartigen Mitteln üblichen  
weiteren Pulverkomponenten erhalten werden können. Für die Einarbeitung in  
teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel weist das Enzymgranulat vor-  
zugsweise mittlere Korngrößen im Bereich von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere  
von 0,4 mm bis 1,6 mm auf.

Durch Sieben oder Windsichten können bei der Herstellung eventuell auftre-  
tende staubförmige Anteile mit einer Korngröße unter 0,1 mm, insbesondere  
unter 0,4 mm sowie eventuelle Grobanteile mit einer Korngröße über 2 mm,  
insbesondere über 1,6 mm entfernt und gegebenenfalls in den Herstellungs-  
prozess zurückgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten  
vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Par-  
tikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wer-  
den 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% der aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit  
70 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Trägermaterials und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%  
des Granulierhilfsmittelsystems vermischt. Das Trägermaterial enthält vor-  
zugsweise 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Getreidemehl, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% in  
Wasser quellfähige Stärke, 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Saccharose und bis zu  
10 Gew.-% Zellulosepulver, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat.

Die erhaltene Enzymzubereitung besteht aus weitgehend abgerundeten, staub-  
freien Partikeln, die in der Regel ein Schüttgewicht von etwa 500 bis  
900 Gramm pro Liter, insbesondere 650 bis 880 Gramm pro Liter aufweisen.  
Ihre Enzymaktivität kann, bedingt durch den flexiblen Trockensubstanzge-  
halt der Brühen vor dem Vermischen mit den Zuschlagstoffen, bei Einsatz  
von Protease-haltigen Fermenterbrühen auf Werte im Bereich von vorzugs-  
weise 150 000 bis 350 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g), insbesondere

...

- 11 -

160 000 PE/g bis 300 000 PE/g, eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Granulate zeichnen sich durch eine sehr hohe Lagerstabilität, insbesondere bei Temperaturen über Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit, sowie ein rasches Lösungsverhalten in der Waschflotte aus. Vorzugsweise setzen die erfindungsgemäßen Granulate 100 % ihrer Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, in Wasser bei 25 °C frei.

...

### Beispiele

#### Beispiel 1

Durch Fermentation von nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 91/2792 beschriebenen Verfahren durch Transformation einer Gensequenz aus *Bacillus latus* DSM 5483 modifiziertem *Bacillus licheniformis* (ATCC 53926) analog dem in der deutschen Patentschrift DE 29 25 427 angegebenen Verfahren wurde eine biomassehaltige Fermenterbrühe erhalten, die ca. 65 000 Proteaseeinheiten pro Gramm (PE/g) enthielt. Diese wurde durch Dekantieren, Querstrom-Mikrofiltration, Ultrafiltration (Trenngrenze bei Molekulargewicht 10 000) und anschließendes Eindampfen im Vakuum gemäß dem in der internationalen Patentanmeldung WO 92/11347 beschriebenen Vorgehen zu einem Proteasegehalt von 700 000 PE/g aufkonzentriert (B1). Die so aufkonzentrierte Fermenterbrühe wurde in einem mit rotierendem Schlagwerkzeug ausgerüsteten Mischer mit den in Tabelle 1 aufgeführten Zuschlägen vermischt und in einem mit einer Außenkühlung versehenen Kneter homogenisiert. Die Extrusion der plastischen Masse erfolgte mittels eines mit einer Lochscheibe (Lochdurchmesser 0,9 mm) und einem rotierenden Messer ausgerüsteten Extruder. Man erhielt die in Tabelle 1 durch ihre Zusammensetzung charakterisierten Extrudate X1 bis X4 sowie X5 und X6, bei denen eine Lochscheibe mit Lochdurchmesser 1,2 mm eingesetzt worden war, gemäß der Erfindung und zum Vergleich Extrudate V1 bis V3, jeweils mit Längen von 0,7 mm bis 1 mm, die in einer Sphäronisierungsvorrichtung (Marumerizer(R)) während einer Bearbeitungszeit von etwa 1 Minute unter gleichzeitigem Bestäuben mit pulverförmigem Calciumcarbonat (3 Gew.-%) zu abgerundeten Partikeln verformt und entgratet wurden. Das den Sphäronisator verlassende Gut wurde in einem Wirbelschichttrockner bei Temperaturen von 40 °C bis 45 °C innerhalb von 15 Minuten auf einen Wassergehalt von 6 Gew.-% getrocknet. Durch anschließendes Sieben wurden Partikel mit Teilchengrößen unter 0,4 mm und über 1,6 mm weitgehend entfernt, die dem Prozeß auf der Stufe des Vermischens mit den Zuschlagstoffen wieder zugeführt wurden. Die Enzymgranulate wurden durch Aufsprühen einer wäßrigen Titandioxidpigment-Suspension während der Wirbelschichttrocknung geocoatet. Man erhielt so die erfindungsgemäßen Enzymgranulate P1 bis P6 beziehungsweise zum Vergleich die Granulate V61 bis V63 mit den in Tabelle 2 angegebenen Lösezeiten.

...

Tabelle 1: Zusammensetzung der Extrudate [Gew.-%]

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	V1	V2	V3
<b>B1</b>	34	32	32	32	32	32	32	32	32
<b>Zelluloseulvera)</b>	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
<b>Saccharose</b>	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
<b>Weizennehl T 450</b>	19	19	19	19	17	19	19	16	15
<b>Maisstärke</b>	37	38	39	36	38	38	35	33	33
<b>CMC-I(b)</b>	2	2	-	3	4	-	6	10	10
<b>CMC-II(c)</b>	-	-	1	-	-	2	-	-	-
<b>PEG-I(d)</b>	-	1	-	2	1	1	-	-	-
<b>Tenside)</b>	-	-	1	-	-	-	-	-	-
<b>PEG-II(f)</b>	-	-	-	-	-	-	1	2	

a): Technocel(R) 30 (Hersteller Cellulose Füllstoff Fabrik)  
 b): Carbocel(R) 300 (Substitutionsgrad 0,65-0,75; Hersteller Lamberti CMC)  
 c): Carbocel(R) 500 (Substitutionsgrad 0,85-0,95; Hersteller Lamberti CMC)

d): Polyethylenglykol, mittleres Molekulargewicht 400  
 e): 40-fach ethoxylierter Talgfettaalkohol (Hersteller Henkel)  
 f): Polyethylenglykol, mittleres Molekulargewicht 2000

Beispiel 2

Die Bestimmung der Auflösezeit erfolgte in einer Meßapparatur, bestehend aus einem temperierbaren, doppelwandigen Becherglas, einem Schrägbaltrührer, einem Temperaturfühler und einer Leitfähigkeitsmeßzelle mit 4 Elektroden, die über das Leitfähigkeitsmeßgerät (Typ LF 537, Fa. WTW) mit einem x-t-Schreiber verbunden ist. In dem Becherglas wurden 500 ml Wasser unter Rühren auf 20 °C temperiert. Bei konstanter Temperatur wurde 5,0 g des Enzymgranulates eingerührt und mit dem Schreiber die Leitfähigkeits-Zeit-Kurve aufgenommen. Die Zeit, in der 90 % des Endwertes (nach 15 Minuten) erreicht sind, entspricht der Auflösezeit in Tabelle 2.

Die erfindungsgemäßen Enzymgranulate aus Beispiel 1 lösten sich in Zeiten unter 2 Minuten völlig auf, während die zum Vergleich getesteten Granulate wesentlich längere Zeiten benötigten. Bemerkenswert ist, daß die Erhöhung des Anteils an höhermolekularem Polyethylenglykol (Granulat VG3 im Vergleich zu VG2) zu einer Verlangsamung der Auflösung führte.

Tabelle 2: Auflösezeit der Enzymgranulate

Enzymgranulat	Auflösezeit [Min, Sek]
P1	1,40
P2	1,22
P3	1,56
P4	1,48
P5	1,58
P6	1,45
VG1	4,48
VG2	4,16
VG3	5,30

...

- 15 -

### Patentansprüche

1. Für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeignetes Enzymgranulat, enthaltend Enzym und anorganisches und/oder organisches Trägermaterial sowie carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen vorhanden ist, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose enthalten ist.
2. Enzymgranulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, berechnet als Trockensubstanz, Protease, Lipase, Amylase und/oder Cellulase, 70 Gew.-% bis 94 Gew.-% anorganisches und/oder organisches Trägermaterial und 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% carboxymethylcellulosehaltiges Granulierhilfsmittel sowie als Rest auf 100 Gew.-% Wasser enthält.
3. Enzymgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als Granulierhilfsmittelsystem ein Gemisch, enthaltend, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose sowie 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 4 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse von 200 bis 600 und/oder eines Polyethoxylats gemäß Formel (I),



in der R einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 3 C-C-Doppelbindungen mit 10 bis 22 C-Atomen und der mittlere Ethoxylierungsgrad n eine Zahl von 20 bis 80 bedeutet, enthält.

...

- 16 -

4. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, bezogen auf Enzymgranulat, 20 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 Gew.-% bis 45 Gew.-% in Wasser quellfähige Stärke, insbesondere Maisstärke, enthält.
5. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, bezogen auf Enzymgranulat, 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Getreidemehl, insbesondere Weizenmehl, Roggenmehl, Gerstenmehl, Hafermehl und deren Gemische, bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 6 Gew.-% Cellulose, Schichtsilikat, Alkalcarbonat, Alkalichlorid, Alkalisulfat und/oder Alkaliacetat enthält und/oder das Granulierhilfsmittel zusätzlich bis zu 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 8 Gew.-% wasserlösliche beziehungsweise -dispergierbare Oligomere oder Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs enthält.
6. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Protease mit einer Aktivität von 150 000 PE bis 350 000 PE, insbesondere 160 000 PE bis 300 000 PE, pro Gramm Enzymgranulat enthält.
7. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine mittlere Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm, insbesondere von 0,4 mm bis 1,6 mm aufweist und weniger als 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an Partikeln mit Korngrößen außerhalb des Bereichs von 0,2 mm bis 1,6 mm enthält.
8. Enzymgranulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Wasser bei 25 °C 100 % seiner Enzymaktivität innerhalb von 3 Minuten, insbesondere innerhalb von 90 Sekunden bis 2 Minuten, freisetzt.
9. Verfahren zur Herstellung eines für die Einarbeitung in Wasch- oder Reinigungsmittel geeigneten Enzymgranulates mit einer Korngröße von 0,1 mm bis 2 mm durch Extrudieren eines durch Vermischen einer durch Mikrofiltration von unlöslichen Bestandteilen befreiten, aufkonzen-

...

trierten Fermentationsbrühe mit dem Trägermaterial und dem Granulierhilfsmittel als Zuschlagstoffen entstandenen Enzym-Vorgemischs, Sphäronisierung des Extrudats in einem Rondiergerät, Trocknung und gegebenenfalls Aufbringen eines Farbstoff oder Pigment enthaltenden Überzugs, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fermentationsbrühe mit einem Zuschlagstoff vermischt, der ein Granulierhilfsmittelsystem aus Alkali-Carboxymethylcellulose mit Substitutionsgraden von 0,5 bis 1 und Polyethylenglykol und/oder Alkylpolyethoxylat enthält mit der Maßgabe, daß, jeweils bezogen auf fertiges Granulat, mindestens 0,5 Gew.-% Polyethylenglykol mit einer mittleren Molmasse unter 1000 und/oder Alkyl- beziehungsweise Alkenylpolyethoxylat mit mindestens 20 Ethoxygruppen eingesetzt werden, wenn mehr als 2 Gew.-% Alkali-Carboxymethylcellulose im Granulierhilfsmittelsystem enthalten ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% der aufkonzentrierten Fermentationsbrühe mit 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% des Trägermaterials und 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Granulierhilfsmittelsystems vermischt.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial, jeweils bezogen auf fertiges Enzymgranulat, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% Getreidemehl, 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% in Wasser quellfähige Stärke, 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Saccharose und bis zu 10 Gew.-% Zellulosepulver enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extrusion mit Hilfe einer Lochplatte, deren Löcher einen Durchmesser von 0,7 mm bis 1,6 mm aufweisen, durchführt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Sphäronisierung des Extrudats das Granulat bei Temperaturen von 35 °C bis 50 °C auf einen Wassergehalt von 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% trocknet.

...

- 18 -

14. Verwendung eines Enzymgranulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung fester, insbesondere teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/EP 94/00934

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 5 C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 168 526 (HENKEL) 22 January 1986 cited in the application see claims ---	1-14
A	WO,A,92 11347 (HENKEL) 9 July 1992 cited in the application see the whole document ---	1-7,14
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-30179 & JP,B,48 016 188 (TAKEDA) see abstract ---	1,14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*'&' document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search

13 July 1994

Date of mailing of the international search report

-4.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 94/00934

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 13 (C-323)18 January 1986 & JP,A,60 168 385 (SHOWA DENKO KK) 31 August 1985 see abstract -----	1,7

2

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.  
PCT/EP 94/00934

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0168526	22-01-86	DE-A-	3344104	13-06-85
WO-A-9211347	09-07-92	DE-A- EP-A-	4041752 0564476	25-06-92 13-10-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/00934

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 5 C11D3/386

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 168 526 (HENKEL) 22. Januar 1986 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-14
A	WO,A,92 11347 (HENKEL) 9. Juli 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-7, 14
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 73-30179 & JP,B,48 016 188 (TAKEDA) siehe Zusammenfassung ---	1, 14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Juli 1994	- 4. 08. 94
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Grittern, A

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 94/00934

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 13 (C-323)18. Januar 1986 & JP,A,60 168 385 (SHOWA DENKO KK) 31. August 1985 siehe Zusammenfassung -----	1,7

2

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00934

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0168526	22-01-86	DE-A-	3344104	13-06-85
WO-A-9211347	09-07-92	DE-A- EP-A-	4041752 0564476	25-06-92 13-10-93